

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 14 日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/75246 A1

(51) 国際特許分類: C09D 17/00, 11/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03680

(22) 国際出願日: 2000 年 6 月 7 日 (07.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平 11/162451 1999 年 6 月 9 日 (09.06.1999) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オリエン  
ト化学工業株式会社 (ORIENT CHEMICAL INDUS-  
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒535-0022 大阪府大阪市旭区  
新森 1 丁目 7 番 14 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 伊東草子 (ITO, H.)

Sohko) [JP/JP]; 〒572-0824 大阪府寝屋川市萱島東 2 丁  
目 16-23 シャトーレジデントパート 1-205 Osaka (JP).  
柳生龍哉 (YAGYU, Tatsuya) [JP/JP]; 〒572-0048 大阪  
府寝屋川市大利町 4-3 Osaka (JP). 村井伸行 (MURAI,  
Nobuyuki) [JP/JP]; 〒534-0016 大阪府大阪市都島区友  
測町 2 丁目 12-21-1004 Osaka (JP). 松井真樹子 (MAT-  
SUI, Makiko) [JP/JP]; 〒573-1146 大阪府枚方市牧野阪  
1 丁目 8-4 Osaka (JP).(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒  
540-0001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP  
ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 国際調査報告書  
— 補正書・説明書

[続葉有]

(54) Title: AQUEOUS PIGMENT DISPERSION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 水性顔料分散液及びその製造方法

(57) Abstract: An aqueous pigment dispersion with excellent dispersion stability which is excellent in initial and long-term carbon black dispersibility in water and is less apt to suffer carbon black aggregation. By using potassium ions as alkali metal cations, a feed material for ink-jet recording inks improved in printed-image density is provided. The aqueous pigment dispersion contains alkali metal cations and a surface-modified carbon black obtained by wet-oxidizing a carbon black with hypohalogenous acid and/or a salt thereof and is characterized in that the concentration of the alkali metal cations is 2 wt.% or lower.

(57) 要約:

カーボンブラックの水に対する初期分散性、長期分散性に優れ、カーボンブラック粒子の凝集を起こしにくい、優れた分散安定性を有する水性顔料分散液が提供される。さらに、アルカリ金属カチオンをカリウムイオンとすることにより印字濃度の改善されたインクジェット用インキの原料が提供される。本発明の要旨はカーボンブラックを次亜ハロゲン酸および/またはその塩を用いて湿式酸化して得られる表面改質カーボンブラック及びアルカリ金属カチオンを含有する水性顔料分散液において、該アルカリ金属カチオンの濃度が 2 重量%以下であることを特徴とする水性顔料分散液である。

WO 00/75246 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 水性顔料分散液及びその製造方法

技術分野

5 本発明は水性顔料分散液に関し、特に着色剤として長期水分散性の改善されたカーボンブラックを含有する水性顔料分散液およびその製造方法、並びに筆記又は印字濃度を向上させることができる水性顔料分散液およびその製造方法に関する。

背景技術

10 従来、筆記具やインクジェットプリンター用の記録液として、黒色染料を含有する水性染料インキが主に用いられてきた。近年に至り、記録物の画質や耐久性を向上するためにカーボンブラックのような顔料を用いた水性顔料インキが注目されている。

15 例えば、特開昭64-6074号、及び特開昭64-31881号公報明細書にはカーボンブラックを界面活性剤や高分子分散剤で分散した水性顔料インキが記載されている。

20 しかしながら、これらのインクでは記録物の印字濃度を上げるために着色剤のインク含有量を増やすと、同時にインク粘度が急激に増してしまう問題が生じる。また、カーボンブラックを安定に分散させるためには過剰の界面活性剤や高分子分散剤が必要であるが、これらは気泡発生や消泡性低下の原因になり、特にインクジェット記録インキに用いた場合には印字安定性の悪化につながる問題がある。

25 これらの課題を解決するために、特開平8-3498号、及び特開平10-120958号公報明細書には、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸塩を用いて湿式酸化することによりカーボンブラックの表面に一定量以上の活性水素を含有する基（例えば、カルボキシル基や水酸基）あるいはその塩を導入し、界面活性剤や高分子分散剤無しで表面改質カーボンブラック単独で自発的に分散させた水性顔料分散液が記載されている。

また、特開平11-222573号には、インクジェットインキの顔料を形成する巨大分子発色団（MMC）の精製方法に関し、MMCの水溶液を調製し、所望対イオンの液体を該水溶液に添加し、膜濾過を施し、液体の添加と濾過を繰り返す。

返すことにより、クラスト形成やコグーションが低減され、インキ安定性の長期化等インキの信頼性を向上させる方法が記載されている。

### 発明の要旨

本発明の第1の目的は、上記のような表面改質カーボンブラックの水に対する初期分散性、及び長期分散性を更に改良し、カーボンブラック粒子の凝集を起こしにくい、優れた分散安定性を有する水性顔料分散液を提供することである。さらに本発明の第2の目的は、インクジェットインキとして用いた場合に印字濃度が著しく向上する水性顔料分散液を提供することである。

一般に、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸塩を用いて湿式酸化して得られる表面改質カーボンブラックは、大量のアルカリ金属カチオンやハロゲンイオン、特に塩素イオンを含有する。次亜ハロゲン酸塩はカーボンブラックを酸化する際にアルカリ金属カチオンやハロゲンイオンを発生させるからである。

本発明者らは、アルカリ金属カチオンやハロゲンイオンの量や種類が表面改質カーボンブラックの水に対する分散安定性、インクジェットインキとしての印字濃度等に影響を及ぼすことを見出した。そして、水性顔料分散液に含有されるアルカリ金属カチオンやハロゲンイオンの濃度を限定することにより表面改質カーボンブラックの水に対する分散安定性が著しく向上し、また、アルカリ金属カチオンの種類を特定することによりインクジェットインキとしての印字濃度が著しく向上することを見出し、本発明を完成した。

本発明は、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて湿式酸化して得られる表面改質カーボンブラック及びアルカリ金属カチオンを含有する水性顔料分散液において、該アルカリ金属カチオンの濃度が2重量%以下であることを特徴とする水性顔料分散液を提供するものである。

また、本発明は、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて湿式酸化して得られる表面改質カーボンブラック、アルカリ金属カチオン及びハロゲンイオンを含有する水性顔料分散液において、該アルカリ金属カチオンの濃度が2重量%以下であり、該ハロゲンイオンの濃度が1000ppm以下であることを特徴とする水性顔料分散液を提供するものである。

上記アルカリ金属カチオンとして好ましいものはカリウムイオン、及びルビジ

ウムイオンである。

本発明の水性顔料分散液は、カーボンブラックを水中に微分散する行程；該カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて酸化する工程；及び、液中のアルカリ金属カチオンの濃度を2重量%以下に調整する工程；を包含する方法により製造することが好ましい。この方法において、ハロゲンイオンの濃度を1000 ppm以下に調整する工程を更に行ってもよく、液中のアルカリ金属イオンをカリウムイオンに置換する工程を更に行ってもよい。

#### 発明の詳細な説明

本発明の水性顔料分散液は、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて湿式酸化して得られる表面改質カーボンブラックを含有し、カーボンブラックを湿式酸化する際に発生したアルカリ金属カチオンやハロゲンイオンを所定の量以下まで除去した水性顔料分散液である。

ここで、アルカリ金属カチオンとは、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ )、ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ )、カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )、ルビジウムイオン ( $\text{Rb}^+$ )、セシウムイオン ( $\text{Cs}^+$ ) 等をいう。水性顔料分散液中のアルカリ金属カチオン濃度は例えば原子吸光分析法を用いて測定することができる。

ここで、ハロゲンイオンとは、塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ )、臭素イオン ( $\text{Br}^-$ )、ヨ素イオン ( $\text{I}^-$ ) 等をいう。水性顔料分散液中のハロゲンイオン量は例えばイオン電極を用いて測定することができる。

原料となるカーボンブラックはカラー用カーボンブラックとして一般に市販されているものを使用することができる。具体的にはpHによって分類すると酸性カーボンブラック、中性カーボンブラック、塩基性カーボンブラック、また製造法で分類するとファーネス式カーボンブラック、チャンネル式カーボンブラック、アセチレン式カーボンブラック、サーマル式カーボンブラックのいずれをも用いることが可能である。

本発明に使用されるカーボンブラックの具体的には、例えば、#990、MA600、MA77（以上、三菱化学株式会社製）カラーブラックFW18、カラーブラックS170、スペシャルブラック4A、プリンテックス30（以上、デグサ社製）、モナーク880、リーガル2.50R、リーガル400R、リーガル

660R（以上、キャボット社製）ラーベン1040、ラーベン1255、コンダテックスSCウルトラ（以上、コロンビアンカーボン社製）等が挙げられる。なお、これらの記載は本発明に好適なカーボンブラックの一例であり、これらによって本発明が限定されるものではない。

5       本発明では、このような原料カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて水中で湿式酸化する。次亜ハロゲン酸および／またはその塩の具体例には、次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸リチウム、次亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸リチウムなどが挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが反応性やコストの点から特に好ましい。

10       酸化反応は、カーボンブラックと有効ハロゲン濃度で5～15重量%の次亜ハロゲン酸塩（例えば次亜塩素酸ナトリウム）とを適量の水中に仕込み、5時間以上、好ましくは約10～15時間、0℃以上、好ましくは室温～100℃で攪拌することで行われる。その際カーボンブラックは事前に粉砕する、あるいは粉砕しながら同時に酸化させることが好ましい。粉砕方法としては、ガラス、ジルコニア、アルミナ、ステンレス、磁性などのビーズをボールミル、アトライター、コロイドミル、サンドミルなどで粉砕する、あるいは解砕され易いカーボンブラックの場合は回転式ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーにて粉砕を行う。

15       次亜ハロゲン酸塩使用量はその種類、有効ハロゲン濃度により異なるが、一般に、カーボンブラックの重量を基準にして、100%換算で0.5～150重量%、好ましくは1～75重量%である。

20       得られる表面改質カーボンブラックは約3重量%以上、好ましくは約5重量%以上の酸素含有量を有する。酸素含有量は、本発明の方法により酸化された結果、処理前のカーボンブラックの酸素含有量に対して数倍以上程度まで増加する。

25       表面改質カーボンブラックの酸素含有量の測定は「不活性ガスー赤外線吸収法」で行われる。この方法は、表面改質カーボンブラックをヘリウムなどの不活性ガス気流中で加熱し、酸素を一酸化炭素として抽出し、その量を赤外線吸収法で測定する方法である。詳細はJIS Z 2613-1976に記載されている。

一般にカーボンブラックと次亜ハロゲン酸塩との反応では、カーボンブラック表面にカルボキシル基、水酸基、カルボニル基、ラクトン基等の酸素性官能基が

生成している。前述の酸素含有量が多いほど酸素性官能基量が多くなる。

本発明の水性顔料分散液に用いる表面改質カーボンブラックは高い酸素含有量を有することが好ましい。このような表面改質カーボンブラックは特に良好な水分散性を示すからである。

5 次いで、酸化後の表面改質カーボンブラックの分散体を（熱時）濾過して、得られたウェットケーキを水に再分散した後、メッシュの金網を用いてビーズと粗粒子を取り除く。

次いで、カーボンブラックを湿式酸化する際に発生したアルカリ金属カチオンを含む副生塩を、さらにはハロゲンイオンを酸化により得られる表面改質カーボンブラックから除去する。アルカリ金属カチオンの除去及びハロゲンイオンの除去は表面改質カーボンブラックを水洗することにより行う。水洗は、イオン交換水のような脱イオン水を用いて行うことが好ましい。

10 通常は、表面改質カーボンブラックを通過させない分離膜を隔てて、表面改質カーボンブラックに脱イオン水を流通させて水洗する。分離膜としては、逆浸透膜や限外濾過膜を用いる。逆浸透膜としては、日東電工社製のNTR-7250、NTR-719HF、NTR-7410、限外濾過膜としては、日東電工社製のNTU-2120、NTU-3150、NTU-3520等がある。

表面改質カーボンブラックの水洗は、アルカリ金属カチオン濃度が2重量%以下、特に1重量%以下、更には0.8重量%以下になるまで行うことが好ましい。

20 アルカリ金属カチオンの濃度が2重量%を上回ると顔料粒子の凝集を起こし易くなり、顔料の水に対する初期分散性、長期分散性を保つことができず、本発明の効果を達成し難い。

また、表面改質カーボンブラックの水洗は、ハロゲンイオン濃度が1000 ppm以下、特に500 ppm以下、更には300 ppm以下になるまで行うことが好ましい。ハロゲンイオンの濃度が1000 ppmを以上となると顔料粒子の凝集を起こし易くなり、顔料の水に対する初期分散性、長期分散性を保つことができず、本発明の効果を達成し難い。

アルカリ金属カチオンの濃度は、例えば原子吸光分析法を用いて正確に決定することができるが、水洗時の分散液、又は水洗後の洗浄水の電導度を電導率計に

より測定して、その概略濃度を間接的に決定することもできる。かかる間接法を用いることにより、水洗時の分散液、又は水洗後の洗浄水に電極を浸漬するだけでアルカリ金属カチオンの概略濃度を簡便に知ることができ、また、製造工程を中断することなく、実時間でアルカリ金属カチオンの概略濃度を知ることが可能となる。

例えば、本実施態様では、水溶液の電導度が  $10 \text{ mS/cm}$  以下である場合はアルカリ金属カチオン濃度は2重量%以下となっており、また、水溶液の電導度が  $5 \text{ mS/cm}$  以下である場合はアルカリ金属カチオン濃度は1重量%以下となっていることが経験的に解っている。

ハロゲンイオンの濃度はイオン電極を用いて測定することが好ましい。水洗時の分散液、又は水洗後の洗浄水に浸漬するだけでハロゲンイオンの濃度を簡便に測定できるからである。イオン電極を用いることにより、製造工程を中断することなく、正確に実時間でハロゲンイオンの濃度を測定することが可能となる。

好ましいイオン電極としては、例えば堀場製作所製の塩化物イオン電極8002-10C、臭化物イオン電極8005-10C、沃化物イオン電極8004-10C等が挙げられる。

その後、必要に応じて表面改質カーボンブラックの分散体のpHを調整してもよい。pH調整剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、アンモニア水、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、低級アルキルアミンなどのアルカリ金属の水酸化物、あるいはアミン類が挙げられる。好ましくは、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムである。

pH調整剤として水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を使用することは可能であるが、水性顔料分散液中に含まれるこれらのアルカリ金属カチオン量が2重量%以下になるように添加しなければならない。アルカリ金属カチオンが2重量%以上となると顔料粒子の凝集が起こり易くなる共に、顔料の水に対する初期分散性、長期分散性を保つことができなくなるからである。

さらに本発明の分散液には、防腐剤、防かび剤を加えることもできる。

また、表面改質カーボンブラックを含有する水性顔料分散液中のアルカリ金属



カチオン（例えばナトリウムイオンやリチウムイオン）を、カリウムイオンやルビジウムイオンに置き換えてもよい。アルカリ金属カチオンとしてカリウムイオンやルビジウムイオンを含む本発明の水性顔料分散液は、インクジェットインキとして使用した場合、著しく優れた印字濃度を示すからである。

- 5 表面改質カーボンブラックのカリウム塩やルビジウム塩のものが、何故、ナトリウム塩やリチウム塩のものより、インクジェット記録等による印字濃度（OD値）において高くなる理由については解っていないが、イオン半径が大きいものほどOD値が高くなる傾向がある（実施例4～8）。

- 10 水性顔料分散液中のアルカリ金属イオンをカリウムイオンに置換する方法としては、酸化反応顔料液をろ過して、表面改質カーボンブラックを得、水洗し、これを水中（好ましくはイオン交換水）に再分散して鉍酸、好ましくは塩酸を加えてpHを酸性とし、好ましくは2.5以下として、約2時間攪拌し、ろ過することにより中和により生じた塩を除去する。次いで、得られた表面改質カーボンブラックのウェットケーキを再度イオン交換水中に分散して、所望のアルカリ金属イオン付与剤としての、例えば水酸化カリウムや水酸化ルビジウム又はその水溶液を加え、pHを中性乃至アルカリ性として、約4時間、必要により攪拌することにより行い得る。

- 20 その後、限外ろ過膜や逆浸透膜等使用して、アルカリ金属カチオンの濃度を濃度2重量%以下、好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下として、本発明の水性顔料分散液を得る。

- 25 本発明に係る表面改質カーボンブラックは一般には水性顔料分散液全量に対して、1～40重量%、好ましくは5～20重量%の範囲で含有される。表面改質カーボンブラックの含有量が1重量%未満では着色濃度が不十分となり、30重量%を越えると表面改質カーボンブラックが凝集しやすくなり長期保存中に粘度が高くなったり、沈殿が発生したりするので好ましくない。

本発明の水性顔料分散液における表面改質カーボンブラックの平均粒子径は300nm以下、さらに150nm以下が好ましい。表面改質カーボンブラックの平均粒子径が300nmを上回ると顔料の沈降が起こりやすくなる。

#### 実施例

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

### 実施例 1

市販のカーボンブラック「#990」（一次粒子径16nm、DBP吸油量112ml/100g、三菱化学株式会社製）50gを水500gに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝12重量％）400gを滴下して、室温～100℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを定量濾紙No. 5A（アドバンテック東洋株式会社製）で濾過して、さらに水で洗浄した。この顔料ウェットケーキを水3kgに再分散し、電導度が3mS/cm（Model SC82パーソナルSCメータ 横河電機株式会社製にて測定）になるまで逆浸透膜で脱塩し、さらに、顔料濃度10重量％まで濃縮して水性顔料分散液を調製した。

得られた顔料分散液のナトリウムイオン濃度を原子吸光分析装置（島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-660；株式会社島津製作所製）で測定したところ、0.6重量％であった。

得られた顔料分散液の塩素イオン濃度を塩化物イオン電極（堀場製作所製、塩化物イオン電極8002-10C、イオンメータF23C）で測定したところ、280ppmであった。

得られた顔料分散液のpHをModel PH82パーソナルpHメータ（横河電機株式会社製）で測定したところ、6.5であった。

得られた顔料分散液の電導度をModel SC82パーソナルSCメータ（横河電機株式会社製）で測定したところ、3.2mS/cmであった。

更に、この水性顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの平均粒子径を、レーザー光拡散方式粒度分布測定機（大塚電子社製、LPA3000/3100）を用いて測定したところ、105nmであった。

また、得られた顔料分散液をさらに、濃縮、乾燥および微粉碎して、酸化カーボンブラックの微粉末を得た。得られた表面改質カーボンブラックの酸素含有量を「不活性ガスー赤外線吸収法」で測定したところ、6.5重量％であった。この分析は表1に示す分析条件で行った。

表 1

分析機器	HERAEUS CHN-0 RAPID全自動元素分析装置
試料分解炉温度	1140℃
分留管温度	1140℃
使用ガス	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =95%/5%の混合ガス
ガス流量	70ml/分
検出器	非分散型分光計 (Binos)

得られた顔料分散液を少量採り、光学顕微鏡を用いて400倍の倍率で観察したところ、全体がミクロブラウン運動をしており良好な分散状態であった。また、そのまま光学顕微鏡下で観察を続けても経時的な凝集は見られなかった。

- 5      さらに得られた顔料分散液を密閉した容器に入れ、これを50℃で1ヶ月間放置した。放置後の分散液は凝集などは起こしておらず、粘度および平均粒子径も放置前の値と変わらなかった。

#### 実施例 2

- 10      市販のカーボンブラック「プリンテックス30」（一次粒子径27nm、DBP吸油量103ml/100g、デグサ社製）100gを水1000gに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度=12重量%）600gを滴下し、室温～100℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを定量濾紙No. 5A（アドバンテック東洋株式会社製）で濾過して、さらに水で洗浄した。この顔料ウェットケーキを水5kg
- 15      gに再分散し、電導度が1.8mS/cm（Model SC82パーソナルSCメータ 横河電機株式会社製にて測定）になるまで逆浸透膜で脱塩し、さらに、顔料濃度10重量%まで濃縮して水性顔料分散液を調製した。

- 20      得られた顔料分散液のナトリウムイオン濃度を原子吸光分析装置（島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-660；株式会社島津製作所製）で測定したところ、0.4重量%であった。

得られた顔料分散液のpHをModel PH82パーソナルpHメータ（横河電機株式会社製）で測定したところ、6.0であった。

- 25      得られた顔料分散液の塩素イオン濃度を塩化物イオン電極（堀場製作所製、塩化物イオン電極8002-10C、イオンメータF23C）で測定したところ、240ppmであった。

得られた顔料分散液の電導度をModel SC82パーソナルSCメータ（横河電機株式会社製）で測定したところ、 $2.1 \text{ mS/cm}$ であった。

更に、この水性顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの平均粒子径を、レーザー光拡散方式粒度分布測定機（大塚電子社製、LPA3000/3100）を用いて測定したところ、 $135 \text{ nm}$ であった。

また、実施例1と同様に顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの酸素含有量を測定したところ、6重量%であった。

得られた顔料分散液を少量採り、光学顕微鏡を用いて400倍の倍率で観察したところ、全体がミクロブラウン運動をしており良好な分散状態であった。また、そのまま光学顕微鏡下で観察を続けても経時的な凝集は見られなかった。

さらに得られた顔料分散液を密閉した容器に入れ、これを $50^\circ\text{C}$ で1ヶ月間放置した。放置後の分散液は凝集などは起こしておらず、粘度および平均粒子径も放置前の値と変わらなかった。

### 実施例3

市販のカーボンブラック「カラーブラックS170」（一次粒子径 $17 \text{ nm}$ 、DBP吸油量 $150 \text{ ml/100 g}$ 、デグサ社製） $200 \text{ g}$ を水 $2000 \text{ g}$ に混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝12重量%） $3000 \text{ g}$ を滴下して、ボールミルで粉碎しながら5時間反応させ、更に、室温～ $100^\circ\text{C}$ で10時間攪拌した。得られたスラリーを定量濾紙No. 5A（アドバンテック東洋株式会社製）で濾過して、さらに水で洗浄した。この顔料ウェットケーキを水 $9 \text{ kg}$ に再分散し、電導度が $2 \text{ mS/cm}$ になるまで逆浸透膜で脱塩し、顔料濃度10重量%まで濃縮した。得られた水性顔料分散液にpH調整剤として水酸化ナトリウムを $\text{pH}=8.0$ になるまで加え水性顔料分散液を調製した。

得られた顔料分散液のナトリウムイオン濃度を原子吸光分析装置（島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-660；株式会社島津製作所製）で測定したところ、0.8重量%であった。

得られた顔料分散液の塩素イオン濃度を塩化物イオン電極（堀場製作所製、塩化物イオン電極8002-10C、イオンメータF23C）で測定したところ、

290 ppmであった。

得られた顔料分散液のpHをModel PH82パーソナルpHメータ（横河電機株式会社製）で測定したところ、8.0であった。

得られた顔料分散液の電導度をModel SC82パーソナルSCメータ（横河電機株式会社製）で測定したところ、4 mS/cmであった。

更に、この水性顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの平均粒子径を、レーザー光拡散方式粒度分布測定機（大塚電子社製、LPA3000/3100）を用いて測定したところ、115 nmであった。

また、実施例1と同様に顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの酸素含有量を測定したところ、8重量%であった。

得られた顔料分散液を少量採り、光学顕微鏡を用いて400倍の倍率で観察したところ、全体がミクロブラウン運動をしており良好な分散状態であった。また、そのまま光学顕微鏡下で観察を続けても経時的な凝集は見られなかった。

更に、得られた顔料分散液を密閉した容器に入れ、これを50℃で1ヶ月間放置した。放置後の分散液は凝集などは起こしておらず、粘度および平均粒子径も放置前の値と変わらなかった。

更に、得られた10%濃度の顔料分散液を用いて、2%濃度の表面改質カーボンブラック含有液を調製した。これに定量濾紙（アドバンテック東洋株式会社製）を浸漬（5分間）し、風乾することにより改質カーボンブラックを染着した。染着濾紙についてマクベス濃度計TR-927（コルモーゲン社製）を用いて反射濃度を測定したところ1.44であった。結果を表3に示す。

#### 比較例1

市販のカーボンブラック「#990」（一次粒子径16 nm、DBP吸油量112 ml/100 g、三菱化学株式会社製）50 gを水500 gに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度=12重量%）400 gを滴下して、室温～100℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを定量濾紙No. 5A（アドバンテック東洋株式会社製）で濾過した。得られたウェットケーキを顔料濃度10重量%に調整し水性顔料分散液を調製した。

得られた顔料分散液のナトリウムイオン濃度を原子吸光分析装置（島津原子吸光／フレイム分光光度計 AA-660；株式会社島津製作所製）で測定したところ、5重量%であった。

5 得られた顔料分散液の塩素イオン濃度を塩化物イオン電極（堀場製作所製、塩化物イオン電極8002-10C、イオンメータF23C）で測定したところ、1010ppmであった。

得られた顔料分散液のpHをModel PH82パーソナルpHメータ（横河電機株式会社製）で測定したところ、6.5であった。

10 得られた顔料分散液の電導度をModel SC82パーソナルSCメータ（横河電機株式会社製）で測定したところ、20mS/cmであった。

更に、この水性顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの平均粒子径を、レーザー光拡散方式粒度分布測定機（大塚電子社製、LPA3000/3100）を用いて測定したところ、320nmであった。

15 また、実施例1と同様に顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの酸素含有量を測定したところ、6.5重量%であった。

得られた顔料分散液を少量採り、光学顕微鏡を用いて400倍の倍率で観察したところ、粒径600nm以上の凝集物が存在しており、そのまま光学顕微鏡下で観察を続けているとその凝集物は経時的に数も増え、粒径も増大した。

20 さらに得られた顔料分散液を密閉した容器に入れ、これを50℃で1ヶ月間放置した。放置後の分散液は、製造直後の分散液に比べ粘度が増大しており、ゲル化しているのが確認された。

### 比較例2

25 市販のカーボンブラック「プリンテックス30」（一次粒子径27nm、DBP吸油量103ml/100g、デグサ社製）100gを水1000gに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝12重量%）600gを滴下し、室温～100℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを定量濾紙No. 5A（アドバンテック東洋株式会社製）で濾過して、さらに水で洗浄した。この顔料ウェットケーキを水5kgに再分散し、逆浸透膜で脱塩し、電導度が15mS/cm（Model SC82パーソ

ナルSCメータ 横河電機株式会社製にて測定)の時点で脱塩を終了した。さらに、顔料濃度10重量%まで濃縮して水性顔料分散液を調製した。

5 得られた顔料分散液のナトリウムイオン濃度を原子吸光分析装置(島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-660;株式会社島津製作所製)で測定したところ、3重量%であった。

得られた顔料分散液の塩素イオン濃度を塩化物イオン電極(堀場製作所製、塩化物イオン電極8002-10C、イオンメータF23C)で測定したところ、680ppmであった。

10 得られた顔料分散液のpHをModel PH82パーソナルpHメータ(横河電機株式会社製)で測定したところ、6.0であった。

得られた顔料分散液の電導度をModel SC82パーソナルSCメータ(横河電機株式会社製)で測定したところ、16mS/cmであった。

15 更に、この水性顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの平均粒子径を、レーザー光拡散方式粒度分布測定機(大塚電子社製、LPA3000/3100)を用いて測定したところ、160nmであった。

また、実施例1と同様に顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの酸素含有量を測定したところ、6重量%であった。

20 得られた顔料分散液を少量採り、光学顕微鏡を用いて400倍の倍率で観察したところ、粒径350nm以上の凝集物が存在しており、そのまま光学顕微鏡下で観察を続けているとその凝集物は経時的に数も増え、粒径も増大した。

さらに得られた顔料分散液を密閉した容器に入れ、これを50℃で1ヶ月間放置した。放置後の分散液は、製造直後の分散液に比べ粘度が増大しており、ゲル化しているのが確認された。

### 比較例3

25 市販のカーボンブラック「カラーブラックS170」(一次粒子径17nm、DBP吸油量150ml/100g、デグサ社製)200gを水2000gに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度=12重量%)3000gを滴下して、ボールミルで粉碎しながら5時間反応させ、更に、室温~100℃で10時間攪拌した。得

られたスラリーを定量濾紙No. 5 A (アドバンテック東洋株式会社製) で濾過して、さらに水で洗浄した。この顔料ウェットケーキを水9 kgに再分散し、電導度が2 mS/cmになるまで逆浸透膜で脱塩し、顔料濃度10重量%まで濃縮した。得られた水性顔料分散液にpH調整剤として水酸化ナトリウムをpH=12.5になるまで加え水性顔料分散液を調製した。

得られた顔料分散液のナトリウムイオン濃度を原子吸光分析装置 (島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-660; 株式会社島津製作所製) で測定したところ、2.5重量%であった。

得られた顔料分散液の塩素イオン濃度を塩化物イオン電極 (堀場製作所製、塩化物イオン電極8002-10C、イオンメータF23C) で測定したところ、240 ppmであった。

得られた顔料分散液のpHをModel PH82パーソナルpHメータ (横河電機株式会社製) で測定したところ、12.5であった。

得られた顔料分散液の電導度をModel SC82パーソナルSCメータ (横河電機株式会社製) で測定したところ、12 mS/cmであった。

更に、この水性顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの平均粒子径を、レーザー光拡散方式粒度分布測定機 (大塚電子社製、LPA3000/3100) を用いて測定したところ、115 nmであった。

また、実施例1と同様に顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの酸素含有量を測定したところ、8重量%であった。

得られた顔料分散液を少量採り、光学顕微鏡を用いて400倍の倍率で観察したところ、顔料分散液の調製直後は全体がミクロブラウン運動をしており良好な分散状態であったが、そのまま光学顕微鏡下で観察を続けていると粒径300 nm以上の凝集物が発生し、さらに凝集物は経時的に数も増え、粒径も増大した。

さらに得られた顔料分散液を密閉した容器に入れ、これを50℃で1ヶ月間放置した。放置後の分散液は、製造直後の分散液に比べ粘度が増大しておりゲル化しているのが確認された。

実施例1～3および比較例1～3の水性顔料分散液についての結果を表2にまとめて示す。



表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ナトリウムイオン濃度 (重量%)	0.6	0.4	0.8	5	3	2.5
塩素イオン濃度 (ppm)	280	240	290	1010	680	240
pH	6.5	6.0	8.0	6.5	6.0	12.5
電導度(mS/cm)	3.2	2.1	4.0	20	16	12
平均粒子径 (nm)	105	135	115	320	160	115
酸素含有量(重量%)	6.5	6	8	6.5	6	8
凝集	なし	なし	なし	あり	あり	あり
経時的な凝集	なし	なし	なし	あり	あり	あり
50℃放置による物性変化	なし	なし	なし	大	大	大

実施例 4

市販のカーボンブラック「#990」（一次粒子径16nm、DBP吸油量112ml/100g、三菱化学株式会社製）200gを水2000gに混合して、  
 5 ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝12重量%）3000gを滴下して、ボールミルで粉碎しながら5時間反応させ、更に、室温～100℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを定量濾紙No. 5A（アドバンテック東洋株式会社製）で濾過して、さらに水で洗浄した。この顔料ウェットケーキを水9kgに再分散し、塩酸水溶液200gを使用してpH2.5に調整し、室温で2時間攪拌した後、改質カーボンブラックをろ取し、ウェットケーキAを得た。

次いで、得られたウェットケーキAの1/4量をイオン交換水1000mlに分散し、5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液60gを加えpHを7とした。電導度が2mS/cmになるまで逆浸透膜で脱塩し、顔料濃度10重量%まで濃縮した。得られた水性顔料分散液にpH調整剤として水酸化ナトリウムをpH＝  
 15 8になるまで加え水性顔料分散液を調製した。

得られた顔料分散液のナトリウムイオン濃度を原子吸光分析装置（島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-660；株式会社島津製作所製）で測定したところ、0.8重量%であった。

20 得られた顔料分散液の塩素イオン濃度を塩化物イオン電極（堀場製作所製、塩

化物イオン電極 8002-10C、イオンメータ F23C) で測定したところ、  
280 ppm であった。

得られた顔料分散液の pH を Model PH82 パーソナル pH メータ (横河電機株式会社製) で測定したところ、8.0 であった。

- 5 得られた顔料分散液の電導度を Model SC82 パーソナル SC メータ (横河電機株式会社製) で測定したところ、4.0 mS/cm であった。

更に、この水性顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの平均粒子径を、レーザー光拡散方式粒度分布測定機 (大塚電子社製、LPA3000/3100) を用いて測定したところ、105 nm であった。

- 10 また、実施例 1 と同様に顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックの酸素含有量を測定したところ、7.5 重量% であった。

得られた顔料分散液を少量採り、光学顕微鏡を用いて 400 倍の倍率で観察したところ、全体がミクロブラウン運動をしており良好な分散状態であった。また、そのまま光学顕微鏡下で観察を続けても経時的な凝集は見られなかった。

- 15 また、得られた顔料分散液を密閉した容器に入れ、これを 50°C で 1 ヶ月間放置した。放置後の分散液は凝集などは起こしておらず、粘度および平均粒子径も放置前の値と変わらなかった。

- さらに、得られた 10% 濃度の顔料分散液を用いて、2% 濃度の表面改質カーボンブラック含有液を調製し、これに定性濾紙 No. 2 (アドバンテック東洋株式会社製) を浸漬 (5 分間) し、風乾することにより着色した。着色濾紙についてマクベス濃度計 TR-927 (コルモーゲン社製) を用いて反射濃度を測定したところ、(1.44) であった。
- 20

#### 実施例 5

- 実施例 4 で得たウェットケーキ A の 1/4 量をイオン交換水 1000 ml に分散し、5 重量% 濃度の水酸化カリウム水溶液 75 g を加え pH を 7 とした。電導度が 2 mS/cm になるまで逆浸透膜で脱塩し、顔料濃度 10 重量% まで濃縮した。得られた水性顔料分散液に pH 調整剤として水酸化カリウム水溶液を pH = 8 になるまで加え水性顔料分散液を調製した。
- 25

実施例 4 と全く同様にして得た結果を表 3 に示す。

### 実施例 6

実施例 4 で得たウェットケーキ A の 1 / 4 量をイオン交換水 1 0 0 0 m l に分散し、5 重量%濃度の水酸化ルビジウム水溶液 1 6 0 g を加え p H を 7 とした。電導度が 2 m S / c m になるまで逆浸透膜で脱塩し、顔料濃度 1 0 重量%まで濃縮した。得られた水性顔料分散液に p H 調整剤として水酸化ルビジウムを p H = 8 になるまで加え水性顔料分散液を調製した。

実施例 4 と全く同様にして得た結果を表 3 に示す。

### 実施例 7

市販のカーボンブラック「# 9 9 0」(一次粒子径 1 6 n m、DBP 吸油量 1 1 2 m l / 1 0 0 g、三菱化学株式会社製) 2 0 0 g を水 2 0 0 0 g に混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。得られた分散液に次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度 = 1 2 重量%) 3 0 0 0 g を滴下して、ボールミルで粉碎しながら 5 時間反応させ、更に、室温 ~ 1 0 0 ° C で 1 0 時間攪拌した。得られたスラリーを定量濾紙 N o . 5 A (アドバンテック東洋株式会社製) で濾過して、さらに水で洗浄した。この顔料ウェットケーキを水 9 k g に再分散し、電導度が 2 m S / c m になるまで逆浸透膜で脱塩し、顔料濃度 1 0 重量%まで濃縮した。

得られた水性顔料分散液に p H 調整剤として水酸化カリウムを p H = 8 になるまで加え水性顔料分散液を調製した。

実施例 4 と全く同様にして得た結果を表 3 に示す。

### 実施例 8

実施例 4 で得たウェットケーキ A の 1 / 4 量をイオン交換水 1 0 0 0 m l に分散し、5 重量%濃度の水酸化リチウム水溶液 4 0 g を加え p H を 7 とした。電導度が 2 m S / c m になるまで逆浸透膜で脱塩し、顔料濃度 1 0 重量%まで濃縮した。得られた水性顔料分散液に p H 調整剤として水酸化リチウムを p H = 8 になるまで加え水性顔料分散液を調製した。

実施例 4 と全く同様にして得た結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
L i <sup>+</sup> 濃度 (重量%)	(ND*)	(ND*)	(ND*)	(ND*)	0.25
N a <sup>+</sup> 濃度 (重量%)	0.8	(ND*)	(ND*)	0.4	(ND*)
K <sup>+</sup> 濃度 (重量%)	(ND*)	0.9	(ND*)	0.5	(ND*)
R b <sup>+</sup> 濃度 (重量%)	(ND*)	(ND*)	1.2	(ND*)	(ND*)
C l <sup>-</sup> 濃度 (p p m)	280	285	290	280	295
p H	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
電導度 (mS/cm)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
平均粒子径 (nm)	105	105	108	105	100
酸素含有量(重量%)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
凝集	なし	なし	なし	なし	なし
経時的な凝集	なし	なし	なし	なし	なし
50℃放置による物 性変化	なし	なし	なし	なし	なし
2%顔料分散液の 印字濃度 (OD値)	1.44	1.50	1.53	1.47	1.40

(ND\*) : 検出されなかった。

#### 発明の効果

- 5 本発明の水性顔料分散液は、カーボンブラック粒子の凝集が起こりにくく、初期分散性、長期分散性が確保されている。また、カリウムイオンで置換された本発明の水性顔料分散液は、印字濃度が顕著に向上する。本発明の製造方法により、かかる効果を有する水性顔料分散液を簡便に製造できる。

## 請 求 の 範 囲

1. カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて湿式酸化して得られる表面改質カーボンブラック及びアルカリ金属カチオンを含有する水性顔料分散液において、該アルカリ金属カチオンの濃度が2重量%以下であることを特徴とする水性顔料分散液。

2. カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて湿式酸化して得られる表面改質カーボンブラック、アルカリ金属カチオン及びハロゲンイオンを含有する水性顔料分散液において、該アルカリ金属カチオンの濃度が2重量%以下であり、該ハロゲンイオンの濃度が1000ppm以下であることを特徴とする水性顔料分散液。

3. 前記アルカリ金属カチオンの濃度が1重量%以下である請求項1又は2記載の水性顔料分散液。

4. 前記アルカリ金属カチオンがナトリウムイオンである請求項1又は2記載の水性顔料分散液。

5. 前記アルカリ金属カチオンがカリウムイオンである請求項1又は2記載の水性顔料分散液。

6. 前記アルカリ金属カチオンがルビジウムイオンである請求項1又は2記載の水性顔料分散液。

7. 前記ハロゲンイオンの濃度が500ppm以下である請求項2記載の水性顔料分散液。

8. 前記表面改質カーボンブラックの含有量が水性顔料分散液全量に対して1～30重量%である請求項1記載の水性顔料分散液。

9. 前記表面改質カーボンブラックの平均粒子径が300nm以下である請求項1記載の水性顔料分散液。

10. カーボンブラックを水中に微分散する行程；該カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて酸化する工程；及び、液中のアルカリ金属カチオンの濃度を2重量%以下に調整する工程；を包含する水性顔料分散液の製造方法。

11. 液中のハロゲンイオンの濃度を1000ppm以下に調整する工程を更

に包含する請求項 10 記載の水性顔料分散液の製造方法。

12. カーボンブラックを水中に微分散する行程；該カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて酸化する工程；液中のアルカリ金属イオンをカリウムイオンに置換する工程；及び、液中のカリウムイオンの濃度を 2 重量%以下に調整する工程；を包含する水性顔料分散液の製造方法。

## 補正書の請求の範囲

[2000年11月8日(08.11.00)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲12は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

に包含する請求項10記載の水性顔料分散液の製造方法。

- 5 12. (補正後) カーボンブラックを水中に微分散する行程；該カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて酸化する工程；液中のアルカリ金属イオンの一部又は全部をカリウムイオンに置換する工程；及び、液中のカリウムイオンの濃度を2重量%以下に調整する工程；を包含する水性顔料分散液の製造方法。

## 条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 12 項の補正は、本願発明の水性顔料分散液の製造方法において、アルカリ金属イオンのカリウムイオンによる置換が、その一部であってもよいことを明確にしたものである。この補正は、実施例 7 および実施例 5 に記載の内容に対応している。即ち、実施例 7 には、液中のアルカリ金属イオンの一部をカリウムイオンに置換した水性顔料分散液が記載されており、実施例 5 には液中のアルカリ金属イオンの全部をカリウムイオンに置換した水性顔料分散液が記載されている（表 3 参照）。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D17/00, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D17/00, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP, 733682, A1 (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 25 September, 1996 (25.09.96), Claims; examples & JP, 8-319444, A & US, 5718746, A	1-11 12
X A	JP, 11-92703, A (Orient Chem. Ind. Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims; Par. Nos. [0022] to [0027]; implementation example (Family: none)	1-11 12
X A	EP, 896986, A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION), 17 February, 1999 (17.02.99), Par. Nos. [0009] to [0012] & JP, 10-212426, A & WO, 98/30638, A1	1-11 12
E,X E,A	JP, 2000-17191, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. Nos. [0009], [0015] to [0017], [0028] (Family: none)	1-11 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 August, 2000 (28.08.00)	Date of mailing of the international search report 12 September, 2000 (12.09.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# BEST AVAILABLE COPY

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03680

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D17/00, C09D11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D17/00, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP, 733682, A1 (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 25. Sep. 1996 (25. 09. 96) CLAIMS, EXAMPLES & JP, 8-319444, A & US, 5718746, A	1-11 12
X A	JP, 11-92703, A (オリエント化学工業株式会社) 6. 4月. 1999 (06. 04. 99) 特許請求の範囲, 【0022】 - 【0027】, 実施例 (ファミリーな し)	1-11 12
X A	EP, 896986, A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 17. Feb. 1999 (17. 02. 99) 【0009】 - 【0012】 & JP, 10-212426, A & WO, 98/30638, A1	1-11 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 08. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4V 9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

BEST AVAILABLE COPY

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03680

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X E, A	JP, 2000-17191, A(三菱化学株式会社) 18. 1月. 2000(18. 01. 00) 特許請求の範囲, 【0009】 , 【0015】 - 【0017】 , 【0028】 (ファミリーなし)	1-11 12